

(54) AQUEOUS SUSPENSION-LIKE ANTI-ORGANISM COMPOSITION

(11) 2-188502 (A) (43) 24.7.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-6273 (22) 13.1.1989
 (71) KAO CORP (72) TETSUHARU IWASAKI
 (51) Int. Cl^s. A01N25/04,A01N31/04,A01N33/18,A01N37/26,A01N47/22,A01N57/00

PURPOSE: To provide the subject composition not causing the deposition of crystals even under a condition having a large difference between high and low temperature by containing a water-insoluble anti-organism agent, a carboxylic acid ester and as a dispersing agent a water-soluble or water-dispersible polymer prepared from an unsaturated carboxylic acid.

CONSTITUTION: The subject composition contains 10-60wt.% of a water-insoluble anti-organism agent (e.g. insecticide, bactericide, herbicide, acaricide), a carboxylic acid ester in an amount of 0.2-1.0 time that of the anti-organism agent and a dispersing agent in an amount of 0.1-10wt.% based on the whole amount of the composition. The carboxylic acid ester includes isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, naphtoic acid, higher fatty acids (8-22C) and adipic acid 10-15C alcohol esters. The dispersing agent includes an acrylic acid polymer and styrene-maleic acid copolymer. Since the carboxylic acid ester is bred out on the surface of the anti-organism agent, an emulsion having a good storage stability is obtained.

(54) SELF-ADSORBABLE ANTIMICROBIAL AGENT AND FIBER PRODUCT TREATED WITH THE SAME ANTIMICROBIAL AGENT

(11) 2-188504 (A) (43) 24.7.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-8888 (22) 17.1.1989
 (71) OSAKA KASEI K.K. (72) KIMIO SUZUKI(2)
 (51) Int. Cl^s. A01N37/02,A01N37/36

PURPOSE: To provide a self-absorbable anti-microbial agent having excellent safety, stability, washing resistance, etc., by containing a glycerol acetic acid fatty acid ester, propyleneglycol fatty acid ester, etc., as an active ingredient and also to provide an anti-microbial agent-treated fiber product such as cotton treated with the anti-microbial agent.

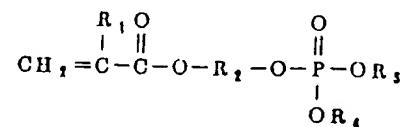
CONSTITUTION: A self-absorbable anti-microbial agent contains as an active ingredient one or more selected from a glycerol-acetic acid fatty acid ester (the fatty acid has 8-22C), -lactic acid fatty acid ester, -citric acid fatty acid ester, -succinic acid fatty acid ester or -diacetyltauric acid fatty acid ester, polyglycerol fatty acid ester, polyglycerol condensed ricinoleic acid ester and propyleneglycol fatty acid ester, and cotton, cellulose derivative chemical fibers, wool, silk, etc., are treated with the self-adsorbable anti-microbial agent to provide an anti-microbial agent-processed fiber product. The anti-microbial agent exhibits a highly strong affinity especially with the cotton and the cellulose fibers and the anti-microbial activity is held after washed 50 times.

(54) DENTAL ADHESIVE

(11) 2-188509 (A) (43) 24.7.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-9385 (22) 17.1.1989
 (71) KANEBO LTD (72) TERUO MAKITA(3)
 (51) Int. Cl^s. A61K6/00,A61C13/08

PURPOSE: To provide a dental adhesive strongly adhering to teeth under a wet condition in an oral cavity by containing a specific oxyphosphorus compound such as diphenyl-(2-methacryloyloxyethyl)phosphate.

CONSTITUTION: A dental adhesive comprises a (meth)acrylic acid ester monomer usually used as a component for this kind of dental adhesive compositions and an oxyphosphorus compound of the formula (R₁ is H or CH₃; R₂ is 1-3C alkylene; R₃ and R₄ are alkyl or aryl) in an amount of ≥1wt.%, preferably ≥10wt.%, based on the (meth)acrylic acid ester monomer. Since the adhesive exhibits excellent adhesivity to tooth components such as enamel and dentin under wet states as well as under dry states, the dental adhesive exhibiting excellent effects on the treatment of the teeth under the wet states such as in oral cavities and holding the adhesive force stably over a long period is obtained.



⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-188509

⑬ Int. Cl.^o
 A 61 K 6/00
 A 61 C 13/08

識別記号 A
 廷内整理番号 6742-4C
 7108-4C

⑭ 公開 平成2年(1990)7月24日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 歯科用接着剤

⑯ 特 願 平1-9385
 ⑰ 出 願 平1(1989)1月17日

⑱ 発明者 牧田輝夫 兵庫県川西市清和台4丁目3番83号
 太田哲朗 京都府城陽市大谷42-24
 中西和巳 大阪府大阪市都島区友淵町2丁目12番21-305号
 江利角和美 大阪府大阪市城東区野江3丁目23番9号
 ⑲ 出願人 鏡紡株式会社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

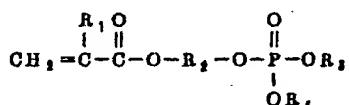
明細書

1. 発明の名称

歯科用接着剤

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式で示されるオキシリソウ化合物を含有してなる歯科用接着剤。



(ただし、式中 R_1 は水素又はメチル基、 R_2 は炭素数1~3のアルキレン基、 R_3 及び R_4 はアルキル基又はアリール基を表わす。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は歯牙組織に対する接着剤に係り、更に詳細には口腔内の湿润条件下で歯牙と強力に接着する歯科用の接着剤に関する。

(従来の技術)

従来より、ビスフェノールAジグリシジルメタクリレートを主成分としたメタクリル酸エチル

モノマーと無機粉末(例えば SiO_2)との混合物とさらに過酸化物ーアミンまたは過酸化物ー硫酸イソチアノンの二成分系レドックス硬化剤を配合したペースト状複合材料が歯科用充てん材料として用いられてきた(米国特許3,068,112号、米国特許3,826,906号)。しかしながら、この複合材料は歯牙への接着性に乏しいという欠点があった。

そこで、リン酸水溶液等の酸を用いて歯牙表面をエッティングし、機械的嵌合力を向上させて接着性を改善する方法が試みられてきた。また、一方で、モノマー成分だけからなる適性粘度を有する液剤(ポンディング剤)を前歯部した後、前記ペースト状複合材料を充てんすることにより機械的嵌合力を向上させて、接着性を改善する方法が採用してきた。

以上の方法により歯牙表面部分であるエナメル質に対しての接着性は、大幅に改善されたものの、歯牙内部部分である象牙質については、その接着力はほとんど0~1.5 kg/cm²であり満足する

に到っていないのが現状である。

最近、一塩基酸又は二塩基酸型のリン酸基を含む重合性单量体を組成成分とする歯牙、歯科用金属に対して優れた接着性を有する接着剤が提案されている(特公昭60-17234号公報、同68-48158号公報)。しかしながら、これらの接着剤は乾燥状態の歯牙に対しては優れた初期接着性を示すが、口腔内等温潤条件下におかれた温潤状態の歯牙の接着に際しては、接着耐久性、初期接着性等の面で問題があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明者らは上記既存の歯科用接着剤が有する問題点に鑑み、継続研究を絶けた結果、特定の重合性单量体を歯科用接着剤に適用すると、好適な結果が得られることを見い出し本発明を完成したものである。

本発明の目的は、乾燥状態はもとより温潤状態のエナメル質、象牙質等の歯牙組織に対して優れた接着性を有する歯科用接着剤を提供するにある。本発明の他の目的は、口腔内等温潤条件下でも優

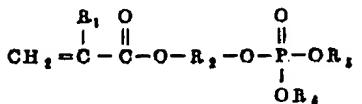
れる。これらオキシリン化合物は、通常この種の歯科用接着剤組成として使用される(メタ)アクリル酸エステル系单量体に対して、1重量%以上、好ましくは5重量%以上、更に好ましくは10重量%以上配合しすると好適な結果が得られる。

この種の歯科用接着剤組成として通常使用される(メタ)アクリル酸エステル系单量体としては例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、カーブロピル(メタ)アクリレート、カーブテル(メタ)アクリレート、カーヘキシル(メタ)アクリレート、ミーエチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,8-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、

れた接着耐久性を有する歯科用接着剤を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

上述の目的は、下記一般式で示されるオキシリ化物を含有してなる歯科用接着剤により達成される。



(ただし、式中 R₁、R₂、R₃ 及び R₄ は前記と同じ)

上記一般式にて示される具体的なオキシリ化物としては例えば、ジフェニル[2-(メタ)アクリロイルオキシ]フォスフェート、ジメチル-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]フォスフェート、ジエチル-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]フォスフェート、ジブチル-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]フォスフェート、ジブロピル-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]フォスフェート、ジブテル-[2-(メタ)アクリロイルオキシ]フォスフェート、及びジオクチル[2-(メタ)アクリロイルオキシ]フォスフェート等が挙げら

1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスエノールムジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン(Bis-GMA)、2,2-ビス[4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、ウレタンジ(メタ)アクリート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、モノ(メタ)アクリロキシエチルテレフル酸、モノ(メタ)アクリロキシエチルコハク酸、2-アシッドホスホキシエチル(メタ)アクリレート、2-アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、3-アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アシッドホスホキシ-1-モノ

クロロメチルーエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

通常

本発明の接着剤組成物の硬化には触媒を使用する。適用される触媒としては、通常この組成物の硬化に使用される公知の触媒の中から適宜選定して使用すればよく、触媒としては、例えば、アミン-過酸化物系、スルフィン酸の金属塩、トリアルキル硼酸-過酸化物、可視光重合触媒-還元剤等があり、これらは単独で使用しても、併用してもよい。好ましいアミンとしてはN-メチルアニリン、N-メチル-p-トルイジン、N,N-ジメチルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N-メチル-N'-β-ヒドロキシエチルアニリン、N-メチル-N'-β-ヒドロキシエチル-p-トルイジン、N,N-ジ-(β-ヒドロキシエチル)-p-トルイジン、N,N-ジ-(β-ヒドロキシエチル)アニリン等が挙げられる。また過酸化物としては過酸化ベンゾイルが好ましく用いられる。更にまたスルフィン酸の金属塩としては、例えばベンゼンスルフィン酸ナトリ

ウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸カリウム、ベンゼンスルフィン酸マグネシウム、p-トルエンスルフィン酸マグネシウム、p-トルエンスルフィン酸カリウム、p-トルエンスルフィン酸バリウム、p-トルエンスルフィン酸ナトリウム、p-トルエンスルフィン酸カリウム、2-ナフタレンスルフィン酸カリウム、p-クロロベンゼンスルフィン酸カリウム等が挙げられる。

可視光重合触媒としては、カンファキン、フルオレノン、ベンジル等が、また還元剤としては、例えば、N,Nジメチルアミノ-p-安息香酸エチル、N,Nジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミン、Nジメチルパラトルイジン、ローブチルアミン、トリエチルアミン、トリーカーブチルホスフィン、アリルチオ尿素、2-ベンジルイソチウロニウム-p-トルエンスルフィネート、2-ローブチキシエチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート及びp-ジメチルアミノ安息

香酸イソアミル等があるがこれらのうち就中N,N-ジメチルアミノ-p-安息香酸エチル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミン及びNジメチルパラトルイジンが好ましいものとして挙げられる。

本発明の歯科用の接着剤には、上記必須成分の他に例えばフィラー、安定剤などの添加物を配合して使用できる。

フィラーとしてはポリメタクリル酸メチル粉末、石英粉末、ガラス粉末、アルミナ粉末などが使用できる。

また安定剤としてはハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-ヒーブチル-4-メチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノンなどが使用できる。

さらに必要により操作性改善の目的で本発明の各成分を予じめ揮発性の溶剤に溶解しておき、使用に際し、歯牙表面に塗布し、エアー等により溶剤を揮散させて接着剤層を形成する方法を用いることができる。揮発性の溶剤としては、沸点が低

く人体への毒害作用の少ないものであればいずれでもよく、例えばメタノール、エタノール、ブタノール、エチルエーテル、アセトン、酢酸メチル、酢酸エチルなどが使用できる。

(発明の効果)

本発明の歯科用接着剤は、エナメル質、象牙質等の歯牙組成に対して乾燥状態はもとより、湿潤状態下優れた接着性を有する。そして口腔内等の湿潤条件下にある歯の治療に際しても優れた効果を発揮し接着力が長期に亘り安定に保持される。

本発明の歯科用接着剤は、主として歯科用充てんレジンの分野及び支台歯築造用充てんレジンやフィクシャーシーラントの分野に好適なものである。さらに本発明の歯科用接着剤は、ニッケルクロム合金、金合金、ステンレスなど歯科で使用される金属と強力に接着するので、インレー、アンレー、クラウン、ブリッジ等の歯科用セメント、歯列矯正用接着剤として使用できる。

以下実施例を挙げて本発明を具体的説明する。
なお、実施例中乾燥歯牙接 試験及び湿潤歯牙接

試験は次の方法により行った。

(1) 乾燥歯牙接着試験

抜去した新鮮な牛前歯を切断して、アクリル角棒（10 mm × 10 mm × 30 mm）に埋め込みその表面を#800 Sic 研磨紙で研磨して平滑なエナメル質表面あるいは象牙質表面を形成した。この牛歯埋込角棒を一昼夜以上水中に浸漬したのち、歯牙表面を40%リン酸水溶液で1分間エッティングした後水洗し、引き続いてエアーを吹きつけ乾燥させた。二分割した接着剤（実施例中ではA剤、B剤と表記）の尖々をスポットにて一滴づつ混和皿に採取し、充分混和した混合物を歯牙表面の5mm²の部分に塗布し、エアーを吹きつけてアルコールを蒸散させた。この上に市販の歯科用複合レジンペースト「コンサイス（スリーエム社）」の練和物をのせ、さらに上からアクリル角棒（10 mm × 10 mm × 30 mm）を圧接した。この試片を37°C水中に24時間浸漬後、アクリル角棒の両端をインストロン引張試験機で2 mm/minの速度で引張り接着強度を求めた。

		B剤（高濃度部）					
		DEPT 2/Na	DEPT 1/Na	B8-Na	B8-GMA	TEGDMA	MA
A剤（低濃度部）	リン酸エチル	100					
		3	5	5	5	5	5
A剤（低濃度部）	DPMA	100	5	5	5	5	5
		10	5	5	5	5	5
A剤（低濃度部）	DOMP	40	40	40	40	40	40
		35	35	35	35	35	35
A剤（低濃度部）	PMAP	1	1	1	1	10	1
		1	1	1	1	1	1
A剤（低濃度部）	DEPT	10	10	10	10	10	10
		1	1	1	1	1	1
		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4

(2) 湿潤歯牙接着試験

上記乾燥歯牙接着試験において、牛歯埋入角棒の歯牙表面をエッティング後水洗乾燥させた後、二分割した接着剤（実施例ではA剤、B剤と表記）と純水とをスポットにてそれぞれ、2:2:1の比率で混和皿に採取し、混和物を歯牙表面の5mm²の部分に塗布する以外は乾燥歯牙接着試験と同様な操作を行い、引張り接着強度を求めた。

実施例1～2

下記第1表に示すA剤及びB剤の組成を所定量各別に配合しA剤及びB剤からなる二包装形態の二液型接着剤を調製した。

以下余白

上表中略記号は次の化合物を表わす。

DPMA : ジフェニル-(2-メタクリロイルオキシエチル)フォスフェート
DOMP : ジオクチル-(2-メタクリロイルオキシエチル)フォスフェート
PMAP : フェニル-(2-メタクリロイルオキシエチル)アシッドフォスフェート
2-MAP : 2-メタクリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート
2-HEMA : 2-ヒドロキシメチルメタクリレート
BiB-GMA : ピスフェノールAジグリシジルメタクリレート
TEGDMA : トリエチレングリコールジメタクリレート
B8-Na : ベンゼンスルフィン酸ナトリウム
DEPT : ジエタノールパラトルイジン

上記実施例1～2及び比較例1～3の接着剤について乾燥歯牙接着試験及び湿潤歯牙接着試験を行った。結果を第2表に示す。

表2 第2表

牛齒エナメル質接着強度(kg/cm ²)	牛齒象牙質接着強度(kg/cm ²)				
	乾燥時	短時間時	長時間時	乾燥時	短時間時
実施例1	143	140	55	60	55
比較例1	142	140	55	60	50
	2	2	80	70	20
	148	148	140	60	10
	3	3	90	60	6

クリロイルオキシエチルアシッドフォスフェート 1.0 重量部及び過酸化ベンゾイル 1.5 重量部を加え混合して均一溶液とした。

断面 1.0 × 1.0 mm の新鮮象牙角棒の端面を研削し、エメリーベーパー 800 番にて表面を研磨した。この象牙角棒を水中に 1 日以上浸漬したものに、試験直前に表面の水分を拭い去り、前記粉液剤を小筆で筆蘸法にて象牙角棒の端面に比較的厚目に塗布し、この上に断面 1.0 × 1.0 mm のアクリル角棒を突き合せた。その後 37°C の水中に入れ、所定期間後に水中より取り出し接着強度を測定した。結果を第3表に示す。

第3表

57°C水中浸漬日数	接着強度(kg/cm ²)				
	1日後	1ヶ月後	5ヶ月後	半年後	1年後
実施例3	180	182	182	188	160
比較例3	182	160	120	40	殆んど0

<n=10の平均値>

第3表の通り、二塩基酸のリン酸基を有するモノマーである 2-アクリロイルオキシエチルアシ

上表の通り二塩基酸のリン酸基を有するモノマーである PMAP 及び二塩基酸の 2-MAP を使用した場合、エナメル質及び象牙質に対して調査条件下では乾燥条件下での 5 ~ 6 刻程度の接着強度しか出ないので比し本発明に係る化合物を使用した時には、エナメル質及び象牙質に対し調査条件下においても乾燥条件下と同程度の接着強度が得られた。

実施例3

粉・液タイプの接着剤組成物において、リン酸系单量体の種類の異なる二種の液剤 A 剤及び B 剤を調製した。尚粉剤としてはポリメチルメタクリレート微粉末 9.7 重量部にベンゼンスルフィン酸ナトリウムの 3 重量部を加えて均一混合したものを使用した。

A 剤：メチルメタクリレート 9.0 重量部にジフェニル-(2-メタクリロイルオキシエチル)フォスフェート 1.0 重量部及び過酸化ベンゾイル 1.5 重量部を加え混合して均一溶液とした。

B 剤：メチルメタクリレート 8.0 重量部に 2-ア

クリロイルオキシエチルアシッドフォスフェートの場合、耐水接着性に難点のあるのに比し、本発明に係る化合物を使用した場合、長期間水中浸漬後も接着低下が伴なわないことが分る。

実施例4

BiS-QMA 7.0 重量部、TEG 3.0 重量部、カンファキノン 0.5 重量部、N-メチルジフェニルアミン 0.3 重量部及びジフェニル-(2-メタクリロイルオキシエチル)フォスフェート 1.0 重量部を均一混合したのち、その混合液 1.8 重量部と、シリカ微粉末(平均粒子径 4 μm) 8.2 重量部を混練し、光重合用ペーストを調製した。

実施例 1 ~ 2 と同様にして牛齒エナメル質をエッティングし水洗後、エナメル質表面に薄い水膜層を残した状態で上記光重合用ペーストを充填し、可視光照射器にて 50 秒間照射した。照射後光重合ペースト硬化物を接着剤を使用してもう一方のプラスチック角棒に固定し引張試験を行ったとき、その接着強度は 140 kg/cm² で、エナメル質表面を乾燥させてから接着試験を行ったときの接着

特開平2-188509(6)

あり、両者間に
強度^は14.2 kg/cm²で有意差がなかった。

出願人 錦紡株式会社

